

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-125451

(43)Date of publication of application : 16.05.1995

(51)Int.Cl.

B41M 5/36

B41M 5/26

(21)Application number : 05-294071 (71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1993 (72)Inventor : YAMAGUCHI TAKEHITO
TSUTSUI KYOJI

(54) REVERSIBLE IMAGE FORMING MEDIUM AND IMAGE FORMING OR
ERASING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a reversible image forming medium capable of forming various images such as a multicolor image and capable of erasing the images and to form or erase an image using the same.

CONSTITUTION: A reversible image forming medium consists of an electron donating color forming compd., an electron acceptive compd. and a resin and is characterized by that the softening temp. of a resin matrix is present between crystallizing temp. when fallen from temp. perfectly melting the electron acceptive compd. and crystallizing temp. when fallen from temp. partially melting the electron acceptive compd. and takes a developed color state, a color erased transparent state and a color erased opaque state reversibly.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.2000

[Date of sending the examiner's
decision of rejection] 18.12.2001

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The reversibility image-formation medium which uses an electron-donating coloring compound, an electronic receptiveness compound, and resin as a principal component, and is characterized by having the sensible-heat layer which the softening temperature of a resin base material is between the crystallization temperature when lowering the temperature from the crystallization temperature when lowering the temperature from the temperature which an electronic receptiveness compound fuses completely, and the temperature which

a part fuses, and takes a coloring condition, a decolorization transparency condition, and a decolorization opaque condition reversibly.

[Claim 2] Said reversibility sensible-heat layer is a reversibility image formation medium according to claim 1 which consists of a constituent which forms condensation structure with regular electron-donating coloring compound and electronic receptiveness compound by quenching from a melting condition, will be in a coloring condition, and an electronic receptiveness compound carries out independent crystallization with temporary heating to being lower than melting temperature (decolorization temperature requirement), and will be in a decolorization condition.

[Claim 3] Said reversibility sensible-heat layer is the reversibility image formation medium according to claim 1 which an opening forms and carries out light scattering to the inside of a particle, or the interface of a particle and resin, and is opaque when an electronic receptiveness compound exists in the shape of a particle in a resin base material and lowers the temperature at least more than from the melting temperature (transparency temperature requirement) of an electronic receptiveness compound, and an opening is not form but will be in a transparency condition when the temperature is lower from the temperature fuse in part.

[Claim 4] The image formation or the elimination approach characterized by considering as a coloring condition by quenching the shape of an image, and the whole surface from melting coloring temperature to one reversibility image formation medium of claims 1-3.

[Claim 5] The image formation or the elimination approach characterized by considering as a decolorization opaque condition by annealing the shape of an image, and the whole surface from melting coloring temperature to one reversibility image formation medium of claims 1-3.

[Claim 6] The image formation or the elimination approach of making the shape of an image, and the whole surface a decolorization opaque condition by carrying out heating cooling temporarily in a decolorization temperature requirement to

the coloring condition acquired by claim 4.

[Claim 7] The image formation made into a decolorization opaque condition by heating and annealing the shape of an image, and the whole surface to a rarefaction temperature requirement temporarily to the coloring condition acquired by claim 4, or the elimination approach.

[Claim 8] The image formation made into a decolorization opaque condition by heating and annealing the shape of an image, and the whole surface to a rarefaction temperature requirement temporarily to the decolorization opaque condition acquired by claim 5 or claim 6, or the elimination approach.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Formation of various images, such as a multiple-color-ized image, is possible for this invention, and, moreover, it relates to the image formation or the elimination approach using an eliminable reversibility image formation medium and it of an image.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since image formation is possible, generally the image formation medium by heat is widely used with easy and small equipment, so that it may be represented by the thermographic recording paper. However, these were not what cannot perform image formation reversibly but can use it repeatedly. From such a thing, only with heat, the reversible image formation medium in which formation and elimination of an image are possible is developed, and it is beginning to be put in practical use recently.

[0003] There is an image formation ingredient which has the layer which distributed organic low molecular weight compounds, such as a higher fatty acid,

in the transparent resin base material in the representation of a reversibility image formation ingredient (JP,54-119377,A, JP,55-154198,A, etc.). This ingredient uses taking two conditions of a nebula condition and a transparency condition reversibly by whenever [stoving temperature]. But although the high image of that reversibility is acquired only with heat and contrast is obtained and this ingredient is worthy, since it is a thing based on the dispersion nature of light, and a penetrable change to the last, multiple-color-izing is difficult.

[0004] Examination for giving reversibility also about sensible-heat coloring of the constituent which consists of an electron-donating coloring compound (a "color coupler" may be called henceforth) used for the thermographic recording paper and an electronic receptiveness compound (a "developer" may be called henceforth) on the other hand has been performed (for example, JP,60-193691,A, JP,61-237684,A, JP,62-140881,A, JP,62-138568,A, JP,62-138556,A, JP,2-188294,A, JP,2-188293,A, etc.). It was what does not attain to utilization 1 step now that no these must be decolorized to practical level, or a coloring condition must be conversely unstable, or they must be maintained at temperature fixed in order to hold an image etc.

[0005] this invention persons developed the constituent using a developer with long-chain structure, and a suitable color coupler as a high reversibility sensible-heat coloring ingredient of practicality, and proposed previously (JP,5-124360,A). The constituent used for an reversible sensible-heat layer here can form a stable coloring condition by quenching from a melting condition, and if the temperature up of this condition is carried out, a discharge will happen at temperature lower than melting coloring temperature. It can hold to stability at a room temperature, and a coloring condition and decolorization condition also comes out enough, and, for a certain reason, decolorization nature also has engine performance sufficient as a reversibility thermal recording ingredient of a mono-color for it. However, in order to use for applications various as a reversible image formation ingredient, there was also a part which is hard to be referred to as enough. For example, although the color which the color coupler used here colored can

choose various colors by selection of a color coupler, conversely, about black coloring, it can be reddish, or green cuts it, and it cannot be said to be sufficient thing. Furthermore, although white image formation is also needed in order to enable various image expressions, it cannot respond to such a thing theoretically.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is [0007] which is what offers the image formation or the elimination approach using the reversibility image-formation medium which can perform various image expressing [which were not able to solve said trouble which the conventional reversibility image formation ingredient has, clear monochrome display and color display can be expressed, also enabled all transparency display and reflective displays on one medium, and were not able to be attained with an old image formation ingredient], and it.

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention, as a result of repeating examination wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem. The reversibility image formation medium of ***** Namely, an electron-donating coloring compound, An electronic receptiveness compound and resin are used as a principal component, and the softening temperature of a resin base material is between the crystallization temperature when lowering the temperature from the crystallization temperature when lowering the temperature from the temperature which an electronic receptiveness compound fuses completely, and the temperature which a part fuses. It is characterized by having the sensible-heat layer which takes a coloring condition, a decolorization transparency condition, and a decolorization opaque condition reversibly, and, thereby, unprecedented various image expressions are attained.

[0008] Moreover, the image formation and the elimination approach using the reversibility image formation medium of this invention ** Consider as a coloring condition by quenching the shape of an image, and the whole surface from melting coloring temperature to this reversibility image formation medium. or ** --

by annealing the shape of an image, and the whole surface from melting coloring temperature to this reversibility image formation medium, it is characterized by considering as a decolorization opaque condition, and the image formation or the elimination approach that it is derived further after this and various images are obtained becomes possible.

[0009] Although this invention is explained further below at a detail, it starts with coloring of the reversibility image formation medium of this invention, and the description about a decolorization phenomenon first. Drawing 1 shows the relation between the coloring concentration of the constituent (reversibility sensible-heat coloring layer) of this invention, and temperature. The axis of abscissa of this drawing shows temperature, and the axis of ordinate shows concentration. It is shown among drawing that A is in a decolorization condition in ordinary temperature, and B shows the condition of being in heating and a melting condition and having colored. Moreover, C shows the coloring condition in ordinary temperature. If the temperature up of the decolorization condition A of ordinary temperature (transparency or opacity) is carried out at first, coloring concentration will go up by mixing and the temperature T2 which begins to carry out melting (eutectic), and the color coupler and developer which constitute a component will change to the coloring condition B. If this coloring condition B is quenched, it will change to ordinary temperature at the return coloring condition C, with a coloring condition maintained (path of the continuous line in drawing). next -- if the temperature up of this coloring condition C is carried out again -- temperature T1 -- concentration -- falling -- just -- being alike -- it changes to the decolorization condition D. If this decolorization condition D is cooled and lowered, it will return to A of a decolorization condition as it is (path of the chain line in drawing). The temperature T2 shown in drawing 1 is coloring initiation temperature, and T1 is decolorization initiation temperature. Moreover, the temperature from T1 to T2 serves as a decolorization temperature field.

[0010] As drawing 1 also shows, the description of reversible coloring / decolorization phenomenon which this reversibility image formation medium

shows is making it decolorize by locating a decolorization temperature requirement to a temperature field lower than the temperature which a developer and a color coupler fuse and color, and heating an ordinary temperature coloring condition in this range. Moreover, the phenomenon of this coloring and a discharge is having the outstanding reversibility and being able to reappear repeatedly. In addition, drawing 1 shows typical coloring / decolorization phenomenon of a reversibility image formation medium, and coloring initiation temperature differs from decolorization initiation temperature in the combination of the color coupler to be used and a developer. Moreover, it fuses, and the concentration when coloring and the concentration in the coloring condition C which quenched and obtained this are not necessarily matches, and it may differ. [0011] Next, the transparence in the decolorization condition of the reversibility image formation medium of this invention and a nebula(opaque)-ized phenomenon are explained. Drawing 2 shows the heat reversible property of the light transmission nature of a reversibility image formation medium. It is in the opaque condition of being in a nebula condition and hardly penetrating light, in E which is this drawing, for example, is in less than [temperature T0] (room temperature). If the temperature up is carried out from E, permeability begins to increase from temperature T1', and it will be in an almost transparent condition by T2'. In the temperature requirement of T2' to T3', this transparence condition F is maintained, and even if it cools from this temperature requirement to a room temperature, this transparency is maintained (G). Therefore, the layer of a nebula condition can carry out the rarefaction by once heating in the range of T2' - T3'. The temperature requirement of this T2' - T3' will be called a rarefaction temperature requirement. the temperature which exceeded T3' from the transparence condition G when the temperature up was carried out again to transparency -- a few -- falling -- T-four' -- it will be in an intermediate state H above. If the temperature is lowered from H, transparency will fall from the temperature near T1', and it will return to the perfect nebula condition E. Therefore, once it heats the layer of a transparence condition to the temperature

more than T-four', it can be changed into a nebula condition.

[0012] The condition that the low molecular weight compound was distributed in the shape of a particle in the transparence resin base material has change of this light transmission nature, a nebula condition is formed when the temperature is lowered from the temperature more than the melting point of this low molecular weight compound, and a transparence condition is formed when the temperature requirement which a part of this low molecular weight compound is fusing lowers the temperature. When this low molecular weight compound lowers the temperature from the temperature fused completely, crystallization of a low molecular weight compound is controlled sharply, and maintains a supercooling condition, crystallization takes place at temperature quite lower than the melting point, but shortly after lowering the temperature from the temperature which only the part is fusing, crystallization takes place. Therefore, by the temperature fall from the condition fused completely, and the temperature fall from the condition which fused only the part, a difference is in crystallization temperature and this temperature gradient is related to nebula-izing of this layer, and change called the rarefaction.

[0013] Moreover, the thermal property of a transparence resin base material is also related to the property of a layer that this light transmission nature changes, and reversibility and the contrast of both conditions change especially with the softening temperature of resin to it a lot. It is desirable that the softening temperature of resin is between the temperature crystallized when the temperature is lowered from the temperature specifically crystallized when a low molecular weight compound lowers the temperature from a perfect melting condition, and the temperature which the part fused, in order to acquire good reversibility and contrast. This reason is presumed as follows. In the temperature fall from a perfect melting condition, since it crystallizes at low temperature with the softening temperature of resin and resin is hard at this time, resin cannot be followed at the contraction caused when the *-like particle of a low molecular weight compound crystallizes, and the particle and resin which were crystallized

cannot be stuck. Since crystallization takes place immediately on the other hand when the temperature is lowered from the temperature fused in part, there is resin more than softening temperature and the contraction at the time of crystallization can be followed, a particle and resin will be in the condition of having stuck. When it is scattered about and it changes into a nebula condition, when the difference of this adhesion condition becomes the difference in the dispersion nature of light and the temperature is lowered from a perfect melting condition, and a part is lowered from a melting condition, it is thought that it is not scattered about but a transparence condition is acquired.

[0014] The constituent which consists of an electron-donating coloring compound and an electronic receptiveness compound can be used for this reversibility image formation medium. Although the constituent with which reversibility as shown in drawing 1 is acquired is a constituent which both separate, and a coloring condition cannot form and hold in a temperature fall process, if it quenches, it can hold a coloring condition to stability at a room temperature by annealing from the heated melting condition by forming a state of aggregation with the regular chromogen with which both interacted. However, if this coloring condition is temporarily heated to a temperature requirement lower than melting temperature, it will collapse at temperature with the regular condensation structure where the coloring condition is stabilized. At this temperature, for a developer, since it is below melting temperature and is the temperature which can fully be condensed, strong cohesive force works between developers to destabilization and coincidence of chromogen, and it dissociates from chromogen, crystallizes independently, and will be in a decolorization condition as a result. What has a long hydrocarbon chain in the developer used here especially is desirable. The cohesive force of long-chain structure is effective against both discharges by crystallization of a developer when the maintenance and this of chromogen by formation of the regular condensation structure of chromogen collapse. Moreover, it is suitable when designing an image formation medium, since a decolorization temperature requirement changes by changing

die length since cohesive force changes with the die length of long-chain structure.

[0015] Although the concrete cooling rate in annealing and quenching changes considerably with gestalten holding the combination of a constituent, or it and does not generally have *****, annealing is 50 degrees C [or less]/m in rate in general, and quenching is 50 degrees C or more in rate in general. If a heater is turned off and cooled radiationally, or it floats into air and the constituent distributed to resin is cooled radiationally in fact, it will be cooled slowly, for example, it will become quenching if it dips into cold water. If it cools at the rate of during this period, depending on the case, the condition at the time of annealing and the condition at the time of quenching may have been intermingled, or an in-between condition may be formed. In addition, since impression of the heat by the thermal head used for the usual thermographic recording paper is short-time heating, cooling is quick and will be in a quenching condition.

[0016] The heat color-enhancing constituent which constitutes the reversibility image formation medium of this invention is a constituent which combined the developer which has long-chain structure fundamentally, and the color coupler, and a desirable color coupler exists to each developer. The combination of the developer and color coupler which are used for the heat color-enhancing constituent which constitutes the reversibility image formation medium used for this invention is suitably chosen by the ease of carrying out of the discharge which occurs when the constituent of the coloring condition which heats both more than melting temperature and is acquired is heated to temperature lower than melting temperature, i.e., decolorization nature, and properties, such as a color tone of a coloring condition. Among these, about decolorization nature, the exothermic peak which appears in the temperature up process in the differential thermal analysis (DTA) or differential scan calorimetric analysis (DSC) of a constituent of the coloring condition acquired with the combination corresponds with the decolorization phenomenon by which this invention is characterized, and

serves as criteria which choose decolorization nature. In addition, even if the third matter may exist in the heat color-enhancing constituent which constitutes the reversibility image formation medium used for this invention, for example, a high molecular compound exists, the reversible color-developing-and-reducing behavior can be maintained.

[0017] Although there is nothing that is limited to others that the developer used for the reversibility image formation medium of this invention should just have the structure which shows the development ability which can make intramolecular color a color coupler fundamentally as long as separation crystallization can be carried out from the chromogen of condensation structure, also in order to strengthen or control the cohesive force between developers from the above-mentioned viewpoint, especially a thing with long-chain structure is desirable. It is desirable that it is a with a carbon numbers of 12 or more high-class aliphatic series radical as long-chain structure, and it is common for a short paddle and cohesive force to be more inadequate than this. The alkyl group of the shape of the shape of a straight chain and branching and an alkenyl radical are included, and the high-class aliphatic series radical in this case may have substituents, such as a halogen, an alkoxy group, and an ester group. The example of a developer is shown below.

[0018] (a) What is expressed with the alkyl phosphate following general formula (1) is used preferably.



(However, R1 expresses a with a carbon numbers of 12 or more aliphatic series radical)

As an example of alkyl phosphate expressed with a general formula (1), the following are mentioned, for example. Dodecyl phosphonic acid, tetradecyl phosphonic acid, hexadecyl phosphonic acid, octadecyl phosphonic acid, eicosyl phosphonic acid, DOKOSHIRU phosphonic acid, tetra-KOSHIRU phosphonic acid, hexa KOSHIRU phosphonic acid, octacosyl phosphonic acid, etc.

[0019] (b) alpha-hydroxyfatty acid expressed with the aliphatic-carboxylic-acid

compound following general formula (2) is used preferably.

$R_2-CH(OH)-COOH$ (2)

(However, R_2 expresses a with a carbon numbers of 12 or more aliphatic series radical)

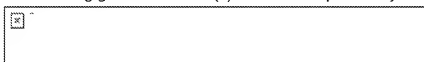
As an alpha-hydroxy aliphatic-carboxylic-acid compound expressed with a general formula (2), the following are mentioned, for example. alpha-hydroxy dodecanoic acid, an alpha-hydroxy tetradecanoic acid, alpha-hydroxy hexadecanoic acid, alpha-hydroxy octadecanoic acid, an alpha-hydroxy pentadecane acid, alpha-hydroxy eicosanoic acid, alpha-hydroxy docosanoic acid, an alpha-hydroxy tetracosanoic acid, an alpha-hydroxy hexacosane acid, alpha-hydroxy octacosanoic acid, etc.

[0020] It is the aliphatic-carboxylic-acid compound which has a with a carbon numbers of 12 or more permuted by the halogen aliphatic series radical as an aliphatic-carboxylic-acid compound, and the thing with a halogen is also preferably used for the carbon an alpha position or like beta at least. As an example of such a compound, the following can be mentioned, for example. 2-BUROMO hexadecanoic acid, 2-BUROMO heptadecanoic acid, 2-BUROMO octadecanoic acid, 2-BUROMO eicosanoic acid, 2-BUROMO docosanoic acid, 2-BUROMO tetracosanoic acid, 3-BUROMO octadecanoic acid, 3-BUROMO eicosanoic acid, 2, 3-dibromo octadecanoic acid, 2-fluoro dodecanoic acid, 2-fluoro tetradecanoic acid, 2-fluoro hexadecanoic acid, 2-fluoro octadecanoic acid, 2-fluoro eicosanoic acid, 2-fluoro docosanoic acid, 2-iodine hexadecanoic acid, 2-iodine octadecanoic acid, 3-iodine hexadecanoic acid, 3-iodine octadecanoic acid, perfluoro octadecanoic acid, etc.

[0021] As an aliphatic-carboxylic-acid compound, into a chain, it is the aliphatic-carboxylic-acid compound which has a with a carbon numbers [with an oxo-radical] of 12 or more aliphatic series radical, and the alpha position and thing from which the carbon like gamma serves as an oxo-radical at least in beta are also used preferably at least. As an example of such a compound, the following can be mentioned, for example. 2-oxo-dodecanoic acid, a 2-oxo-tetradecanoic

acid, 2-oxo-hexadecanoic acid, 2-oxo-octadecanoic acid, 2-oxo-eicosanoic acid, a 2-oxo-tetracosanoic acid, 3-oxo-dodecanoic acid, a 3-oxo-tetradecanoic acid, 3-oxo-hexadecanoic acid, 3-oxo-octadecanoic acid, 3-oxo-eicosanoic acid, a 3-oxo-tetracosanoic acid, 4-oxo-hexadecanoic acid, 4-oxo-octadecanoic acid, 4-oxo-docosanoic acid, etc.

[0022] As an aliphatic-carboxylic-acid compound, the dibasic acid expressed with the following general formula (3) is also used preferably.



(However, R3 expresses a with a carbon numbers of 12 or more aliphatic series radical, X expresses an oxygen atom or a sulfur atom, and n expresses 1 or 2)
As an example of a dibasic acid expressed with a general formula (3), the following are mentioned, for example. A dodecyl malic acid, a tetradecyl malic acid, a hexadecyl malic acid, An octadecyl malic acid, an eicosyl malic acid, a DOKOSHIRU malic acid, a DETORAKO sill malic acid, Dodecyl thiomalic acid, tetradecyl thiomalic acid, hexadecyl thiomalic acid, Octadecyl thiomalic acid, eicosyl thiomalic acid, DOKOSHIRU thiomalic acid, Tetra-KOSHIRU thiomalic acid, a dodecyl dithio malic acid, a tetradecyl dithio malic acid, a hexadecyl dithio malic acid, an octadecyl dithio malic acid, an eicosyl dithio malic acid, a DOKOSHIRU dithio malic acid, a tetra-KOSHIRU dithio malic acid, etc.

[0023] As an aliphatic-carboxylic-acid compound, the dibasic acid expressed with the following general formula (4) is also used preferably.



(However, R4, R5, and R6 express hydrogen or an aliphatic series radical, among these at least one is a with a carbon numbers of 12 or more aliphatic series radical)

As an example of a dibasic acid expressed with a general formula (4), the following are mentioned, for example. Dodecyl butanedioic acid, tridecyl butanedioic acid, tetradecyl butanedioic acid, Pentadecyl butanedioic acid, octadecyl butanedioic acid, eicosyl butanedioic acid, DOKOSHIRU butanedioic acid, 2, 3-JIHEKISADE sill butanedioic acid, 2, 3-diocetadecyl butanedioic acid, 2-methyl-3-dodecyl butanedioic acid, 2-methyl-3-tetradecyl butanedioic acid, 2-methyl-3-hexadecyl butanedioic acid, 2-ethyl-3-dodecyl butanedioic acid, 2-propyl-3-dodecyl butanedioic acid, 2-octyl-3-hexadecyl butanedioic acid, 2-tetradecyl-3-octadecyl butanedioic acid, etc.

[0024] As an aliphatic-carboxylic-acid compound, the dibasic acid expressed with the following general formula (5) is also used preferably.



(However, R7 and R8 express hydrogen or an aliphatic series radical, among these at least one is a with a carbon numbers of 12 or more aliphatic series radical)

As an example of a dibasic acid expressed with a general formula (5), the following are mentioned, for example. A dodecyl malonic acid, a tetradecyl malonic acid, a hexadecyl malonic acid, an octadecyl malonic acid, an eicosyl malonic acid, a DOKOSHIRU malonic acid, a tetra-KOSHIRU malonic acid, a didodecyl malonic acid, a ditetradecyl malonic acid, a JIHEKISADE sill malonic acid, a dioctadecyl malonic acid, a JIEIKO sill malonic acid, a JIDOKO sill malonic acid, a methyl octadecyl malonic acid, a methyl eicosyl malonic acid, a methyl DOKOSHIRU malonic acid, a methyl tetra-KOSHIRU malonic acid, an ethyl octadecyl malonic acid, an ethyl eicosyl malonic acid, an ethyl DOKOSHIRU malonic acid, an ethyl tetra-KOSHIRU malonic acid, etc.

[0025] As an aliphatic-carboxylic-acid compound, the dibasic acid expressed with the following general formula (6) is also used preferably.



(However, R9 expresses a with a carbon numbers of 12 or more aliphatic series radical, n expresses 0 or 1, m expresses 1, 2, or 3, when n is 0, m is 2 or 3, and when n is 1, m expresses 1 or 2)

As an example of a dibasic acid expressed with a general formula (6), the following are mentioned, for example. 2-dodecyl-pentane diacid, 2-hexadecyl-pentane diacid, 2-octadecyl-pentane diacid, 2-eicosyl-pentane diacid, 2-DOKOSHIRU-pentane diacid, 2-dodecyl-hexanedioic acid, 2-pentadecyl-hexanedioic acid, 2-octadecyl-hexanedioic acid, 2-eicosyl-hexanedioic acid, 2-DOKOSHIRU-hexanedioic acid, etc.

[0026] As an aliphatic-carboxylic-acid compound, tribasic acids, such as a citric acid acylated by long chain fatty acid, are also used preferably. As the example, the following are mentioned, for example.



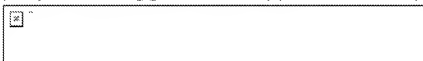
[0027] (c) The compound expressed with the phenolic compound following general formula (7) is used preferably.

[Formula 1]



(However, Y expresses -S-, -O-, -CONH-, or -COO-, R10 expresses a with a carbon numbers of 12 or more aliphatic series radical, and n is the integer of 1, 2, or 3). As an example of a phenolic compound expressed with a general formula (7), the following are mentioned, for example. p-(dodecyl thio) phenol, p-(tetradecylthio) phenol, p-(hexadecyl thio) phenol, p-(octadecyl thio) phenol, p-(eicosyl thio) phenol, p-(DOKOSHIRUCHIO) phenol, p-(tetra-KOSHIRUCHIO) phenol, p-(dodecyloxy) phenol, p-(tetradecyl oxy-) phenol, p-(hexadecyl oxy-) phenol, p-(octadecyloxy) phenol, p-(eicosyl oxy-) phenol, p-(DOKOSHIRU oxy-) phenol, p-(tetra-KOSHIRU oxy-) phenol, p-dodecyl carbamoyl phenol, p-tetradecyl carbamoyl phenol, p-hexadecyl carbamoyl phenol, p-octadecyl carbamoyl phenol, p-eicosyl carbamoyl phenol, p-DOKOSHIRU carbamoyl phenol, A p-tetra-KOSHIRU carbamoyl phenol, gallic-acid hexadecyl ester, gallic-acid octadecyl ester, gallic-acid eicosyl ester, gallic-acid DOKOSHIRU ester, gallic-acid tetra-KOSHIRU ester, etc.

[0028] (d) alpha-hydroxyalkyl phosphonic acid expressed with the alkyl phosphate following general formula (8) can also be used preferably.



(However, R11 is the aliphatic series radical of carbon numbers 11-29)
If alpha-hydroxyalkyl phosphonic acid expressed with a general formula (8) is shown concretely, alpha-hydroxy dodecyl phosphonic acid, alpha-hydroxy tetradecyl phosphonic acid, alpha-hydroxy hexadecyl phosphonic acid, alpha-hydroxy octadecyl phosphonic acid, alpha-hydroxy eicosyl phosphonic acid, alpha-hydroxide KOSHIRU phosphonic acid, alpha-hydroxy tetrapod KOSHIRU phosphonic acid, etc. will be raised.

[0029] (e) The alkyl expressed with the metal salt general formula (9) of

mercaptoacetic acid or the metal salt of alkenyl mercaptoacetic acid can also be used preferably.

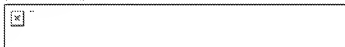
(R12-S-CH₂-COO)₂ M (9)

(However, R12 expresses the aliphatic series radical of carbon numbers 10-18, and M expresses tin, magnesium, zinc, or copper)

As an example of a mercaptoacetic acid metal salt expressed with a general formula (9), the following are mentioned, for example. DESHIRU mercaptoacetic acid tin<4> salt, dodecyl mercaptoacetic acid tin<4> salt, tetradecyl mercaptoacetic acid tin<4> salt, Hexadecyl mercaptoacetic acid tin<4> salt, octadecyl mercaptoacetic acid tin<4> salt, DESHIRU mercaptoacetic acid magnesium salt, dodecyl mercaptoacetic acid magnesium salt, Tetradecyl mercaptoacetic acid magnesium salt, hexadecyl mercaptoacetic acid magnesium salt, Octadecyl mercaptoacetic acid magnesium salt, DESHIRU mercaptoacetic acid zinc salt, Dodecyl mercaptoacetic acid zinc salt, tetradecyl mercaptoacetic acid zinc salt, Hexadecyl mercaptoacetic acid zinc salt, octadecyl mercaptoacetic acid zinc salt, DESHIRU mercaptoacetic acid copper salt, dodecyl mercaptoacetic acid copper salt, tetradecyl mercaptoacetic acid copper salt, hexadecyl mercaptoacetic acid copper salt, octadecyl mercaptoacetic acid copper salt, etc.

[0030] (f) Phosphoric ester with a with a carbon numbers of 16 or more expressed with the bottom type general formula of phosphoric ester (10) aliphatic series radical can also be used preferably.

[Formula 2]



(However, R13 expresses a with a carbon numbers of 16 or more aliphatic series radical, and R14 expresses a hydrogen atom or a with a carbon numbers of one or more aliphatic series radical.)

As an example of phosphoric ester expressed with a general formula (10), the following are mentioned, for example. Such mixture, such as JIHEKISADE sill

phosphate, dioctadecyl phosphate, JIEIKO sill phosphate, JIDOKO sill phosphate, mono-hexadecyl phosphate, mono-octadecyl phosphate, mono-eicosyl phosphate, MONODOKO sill phosphate, methyl hexadecyl phosphate, methyl octadecyl phosphate, methyl eicosyl phosphate, methyl DOKOSHIRU phosphate, amyl hexadecyl phosphate, octyl hexadecyl phosphate, and lauryl hexadecyl phosphate.

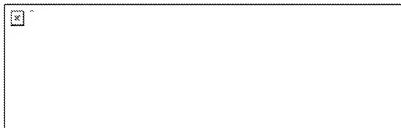
[0031] The color coupler in a reversibility image formation medium shows electron-donative, is the color precursor of colorlessness or light color in itself, and is not limited especially, but a well-known thing, for example, a triphenylmethane color phthalide system compound, a fluoran system compound, a phenothiazin system compound, a leuco auramine system compound, an indolino phthalide system compound, etc. are used conventionally. The example of the color coupler is shown below.

[0032] There is the following general formula (11) or a compound of (12) as a desirable color coupler used for this invention.

[Formula 3]



[Formula 4]



(However, R15 shows hydrogen or the alkyl group of carbon numbers 1-4, and R16 shows the alkyl group, the cyclohexyl radical, or the phenyl group that may

be permuted of carbon numbers 1-6.) As a substituent to a phenyl group, an alkoxy group or halogens, such as alkyl groups, such as a methyl group and an ethyl group, a methoxy group, and an ethoxy radical, etc. are shown. R17 expresses hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-2, an alkoxy group, or a halogen. R18 expresses hydrogen, a methyl group, a halogen, or the amino group that may be permuted. As a substituent to the amino group, an alkyl group, the aryl group which may be permuted, and the aralkyl radical which may be permuted are shown, for example. Substituents here are an alkyl group, a halogen, an alkoxy group, etc. As an example of such a color coupler, the following compound is mentioned, for example.

[0033] 2-ANIRINO-3-methyl-6-diethylamino fluoran 2-ANIRINO-3-methyl-6-(G n-butylamino) fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-(N-n-propyl-N-methylamino) fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-(N-isopropyl-N-methylamino) fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-(N-isobutyl-N-methylamino) fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-(N-n-amy-N-methylamino) fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-(N-sec-butyl-N-ethylamino) fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-(N-n-amy-N-ethylamino) fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-(N-iso-amy-N-ethylamino) fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-(N-n-propyl-N-isopropylamino) fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-(N-cyclohexyl-N-methylamino) fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-(N-ethyl-p-torr IJINO) fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-(N-methyl-p-torr IJINO) fluoran, 2-(m-trichloromethyl ANIRINO)-3-methyl-6-diethylamino fluoran, 2-(m-truffe ROROMECHIRUANIRINO)-3-methyl-6-diethylamino fluoran, 2-(m-truffe ROROMECHIRUANIRINO)-3-methyl-6-(N-cyclohexyl-N-methylamino) fluoran, 2-(2, 4-dimethyl ANIRINO)-3-methyl-6-diethylamino fluoran, 2-(N-ethyl-p-torr IJINO)-3-methyl-6-(N-ethyl ANIRINO) fluoran, 2-(N-methyl-p-torr IJINO)-3-methyl-6-(N-propyl-p-torr IJINO) fluoran, [0034] 2-ANIRINO-6-(N-n-hexyl-N-ethylamino) fluoran, 2-(o-chloranilino)-6-diethylamino fluoran, 2-(o-BUROMOANIRINO)-6-diethylamino fluoran, 2-(o-chloranilino)-6-dibutylamino fluoran, 2-(o-FUOROANIRINO)-6-dibutylamino fluoran, 2-(m-trifluoromethyl ANIRINO)-6-diethylamino fluoran, 2-(p-acetyl ANIRINO)-6-(N-n-amy-N-n-butylamino) fluoran, 2-benzylamino-6-(N-ethyl-p-torr

IJINO) fluoran, 2-benzylamino-6-(N-methyl -2, 4-dimethyl ANIRINO) fluoran, 2-benzylamino-6-(N-ethyl -2, 4-dimethyl ANIRINO) fluoran, 2-dibenzylamino-6-(N-methyl-p-torr IJINO) fluoran, 2-dibenzylamino-6-(N-ethyl-p-torr IJINO) fluoran, 2-(G p-methylbenzyl amino)-6-(N-ethyl-p-torr IJINO) fluoran, 2-(alpha-phenyl ethylamino)-6-(N-ethyl-p-torr IJINO) fluoran, 2-methylamino-6-(N-methyl ANIRINO) fluoran, 2-methylamino-6-(N-ethyl ANIRINO) fluoran, 2-methylamino-6-(N-propylure NIRINO) fluoran, 2-ethylamino-6-(N-methyl-p-torr IJINO) fluoran, 2-methylamino-6-(N-methyl -2, 4, - dimethyl ANIRINO) fluoran, 2-ethylamino-6-(N-ethyl -2, 4, - dimethyl ANIRINO) fluoran, 2-dimethylamino-6-(N-methyl ANIRINO) fluoran, 2-dimethylamino-6-(N-ethyl ANIRINO) fluoran, 2-diethylamino-6-(N-methyl-p-torr IJINO) fluoran, 2-diethylamino-6-(N-ethyl-p-torr IJINO) fluoran, 2-dipropylamino-6-(N-methyl-ANIRINO) fluoran, 2-dipropylamino-6-(N-ethyl-ANIRINO) fluoran, 2-amino-6-(N-methyl ANIRINO) fluoran, 2-amino-6-(N-ethyl ANIRINO) fluoran, 2-amino-6-(N-propylure NIRINO) fluoran, 2-amino-6-(N-methyl-p-torr IJINO) fluoran, 2-amino-6-(N-ethyl-p-torr IJINO) fluoran, 2-amino-6-(N-propyl-p-torr IJINO) fluoran, 2-amino-6-(N-methyl-p-ethyl ANIRINO) fluoran, 2-amino-6-(N-ethyl-p-ethyl ANIRINO) fluoran, 2-amino-6-(N-propyl-p-ethyl ANIRINO) fluoran, 2-amino-6-(N-methyl -2, 4-dimethyl ANIRINO) fluoran, 2-amino-6-(N-ethyl -2, 4-dimethyl ANIRINO) fluoran, 2-amino-6-(N-propyl -2, 4-dimethyl ANIRINO) fluoran, 2-amino-6-(N-methyl-p-chloranilino) fluoran, 2-amino-6-(N-ethyl-p-chloranilino) fluoran, 2-amino-6-(N-propyl-p-chloranilino) fluoran, [0035] 2, 3-dimethyl-6-dimethylamino fluoran, 3-methyl-6-(N-ethyl-p-torr IJINO) full Oran, 2-Krol-6-diethylamino fluoran, 2-BUROMO-6-diethylamino fluoran, 2-Krol-6-dipropylamino fluoran, 3-Krol-6-cyclohexylamino fluoran, 3-BUROMO-6-cyclohexylamino fluoran, 2-Krol-6-(N-ethyl-N-isoamylamino) fluoran, 2-Krol-3-methyl-6-diethylamino fluoran, 2-ANIRINO-3-Krol-6-diethylamino fluoran, 2-(o-chloranilino)-3-Krol-6-cyclohexylamino fluoran, 2-(m-truffe ROROMECHIRUANIRINO)-3-Krol-6-diethylamino fluoran, 2-(2, 3-dichloro ANIRINO)-3-Krol-6-diethylamino fluoran, 1, 2-benzo-6-diethylamino fluoran, 1, 2-benzo-6-(N-ethyl-N-isoamylamino) fluoran, 1, 2-benzo-6-dibutylamino fluoran, 1,

2-benzo-6-(N-methyl-N-cyclohexylamino) fluoran, 1, and 2-benzo-6-(N-ethyl-torr IJINO) fluoran -- in addition .

[0036] It is as follows when the example of other color couplers preferably used in this invention is shown.

2-ANIRINO-3-methyl-6-(N-2-ethoxy propyl-N-ethylamino) fluoran, 2-(p-chloranilino)-6-(N-n-octyl amino) fluoran, 2-(p-chloranilino)-6-(N-n-palmityl amino) fluoran, 2-(p-chloranilino)-6-(G n-octyl amino) fluoran, 2-benzoylamino-6-(N-ethyl-p-torr IJINO) fluoran, 2-(o-methoxybenzo ylamino)-6-(N-methyl-p-torr IJINO) fluoran, 2-dibenzylamino-4-methyl-6-diethylamino fluoran, 2-dibenzylamino-4-methoxy-6-(N-methyl-P-torr IJINO) fluoran, 2-benzylamino-4-methyl-6-(N-ethyl-P-torr IJINO) fluoran, 2-(alpha-phenyl ethylamino)-4-methyl-6-diethylamino fluoran, 2-(p-torr IJINO)-3-(t-butyl)-6-(N-methyl-p-torr IJINO) fluoran, 2-(o-methoxycarbonyl ANIRINO)-6-diethylamino fluoran, 2-acetylamino-6-(N-methyl-p-torr IJINO) fluoran, 3-diethylamino-6-(m-trifluormethyl ANIRINO) fluoran, 4-methoxy-6-(N-ethyl-p-torr IJINO) fluoran, 2-ethoxy ethylamino-3-Krol-6-dibutylamino fluoran, 2-dibenzylamino-4-Krol-6-(N-ethyl-p-torr IJINO) fluoran, 2-(alpha-phenyl ethylamino)-4-Krol-6-diethylamino fluoran, 2-(N-benzyl-p-truffe ROROMECHIRUANIRINO)-4-Krol-6-diethylamino fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-pyrrolidino fluoran, 2-ANIRINO-3-Krol-6-pyrrolidino fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-(N-ethyl-N-tetrahydrofurfuryl amino) fluoran, 2-MESHIJINO - 4' and 5'-benzo-6-diethylamino fluoran, 2-(m-truffe ROROMECHIRUANIRINO)-3-methyl-6-pyrrolidino fluoran, 2-(alpha-naphthyl amino)-3 and 4-benzo-4'-BUROMO-6-(N-benzyl-N-cyclohexylamino) fluoran, 2-piperidino-6-diethylamino fluoran, 2-(N-n-propyl-p-truffe ROROMECHIRUANIRINO)-6-morpholino fluoran, 2-(G N-p-KURORU phenyl-methylamino)-6-pyrrolidino fluoran, 2-(N-n-propyl-m-truffe ROROMECHIRUANIRINO)-6-morpholino fluoran, 1, 2-benzo-6-(N-ethyl-N-n-octyl amino) fluoran, 1, 2-benzo-6-diaryl amino fluoran, 1, 2-benzo-6-(N-ethoxyethyl-N-ethylamino) fluoran, [0037] Benzoleuco methylene blue, a 2-[bis[3 and 6-] (diethylamino)]-6-(o-chloranilino) xanthyl benzoic-acid lactam, A 2-[bis[3 and 6-] (diethylamino)]-9-(o-chloranilino) xanthyl benzoic-acid lactam, 3 and 3-

bis(p-dimethylaminophenyl)-phthalide, 3, and 3-bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylamino phthalide (alias name crystal violet lactone), 3 and 3-bis(p-dimethylaminophenyl)-6-diethylamino phthalide, 3 and 3-bis(p-dimethylaminophenyl)-6-KURORU phthalide, 3 and 3-bis(p-dibutylamino phenyl) phthalide, 3-(2-methoxy-4-dimethylaminophenyl)-3-(2-hydroxy - 4, 5-dichloro phenyl) phthalide, 3-(2-hydroxy-4-dimethylaminophenyl)-3-(2-methoxy-5-KURORU phenyl) phthalide, 3-(2-hydroxy-4-dimethoxy aminophenyl)-3-(2-methoxy-5-KURORU phenyl) phthalide, 3-(2-hydroxy-4-dimethylaminophenyl)-3-(2-methoxy-5-nitrophenyl) phthalide, 3-(2-hydroxy-4-diethylaminophenyl)-3-(2-methoxy-5-methylphenyl) phthalide, 3-(2-methoxy-4-dimethylaminophenyl)-3-(2-hydroxy-4-Krol-5-methoxyphenyl) phthalide, 3, 6-bis(dimethylamino) fluorene SUPIRO (9 3')-6'-dimethylamino phthalide, a 6'-chloro-8'-methoxy-benzoindolino-SUPIRO pyran, a 6'-BUROMO-2'-methoxy-benzoindolino-SUPIRO pyran, others. [0038] In addition, a developer is chosen in consideration of the relation of the heat characteristic of resin, and a required rarefaction temperature requirement, as the transparence in a decolorization condition and a nebula(opaque)-ized phenomenon were described.

[0039] What is necessary is to distribute or dissolve a resin base material, a developer, and a color coupler under existence of a solvent, to carry out spreading desiccation of this on a base material generally, and just to form a recording layer, in order to build the reversibility image formation medium of this invention. Various things, such as reflexible base materials, such as a film which prepared the base material or metal membrane, and metal membrane of light absorption nature, such as what prepared the black layer same on the film which distributed the black pigment, or a transparent film into transparent base materials, such as a film of transparent resin and a glass plate, and resin, can be used for a base material. However, by the reversibility image formation medium of this invention, since it is directly related to an image expression, it thinks of what kind of image expression is carried out, and must be chosen. Moreover, image formation conditions and an approach also change with base materials.

[0040] As a solvent, a tetrahydrofuran, tetrahydropyran, 3, a 4-dihydro-2H-pyran, isopropanol, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, 1,2-dichloroethane, chloroform, a carbon tetrachloride, a methanol, ethanol, isopropanol, 1-butanol, 1-pentanol, isopropyl ether, 1,4-dioxane, toluene, benzene, a xylene, etc. are mentioned.

[0041] The role of the resin used for a reversibility heat-sensitive recording layer is an ingredient which affects the transparency at the time of the maximum transparence while forming the layer which made homogeneity distribute a developer and a color coupler. For this reason, transparency is good, and can form coloring, decolorization transparence, and an opaque condition, and the stable and good resin of a base material of membrane formation nature is mechanically desirable. As such a resin base material, for example A polyvinyl chloride:vinyl chloride vinyl acetate copolymer, A vinyl chloride-vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer, a vinyl chloride-vinyl acetate-maleic-acid copolymer, vinyl chloride system copolymers [, such as a vinyl chloride-acrylate copolymer,]: -- polyvinylidene chloride: -- a vinylidene-chloride-vinyl chloride copolymer -- Vinylidene-chloride system copolymers, such as a vinylidene-chloride-acrylonitrile copolymer: A polyester, polyamide, polyacrylate, polymethacrylate, or acrylate-methacrylate copolymer, silicon resin, etc. are mentioned. These are independent, or they are used by two or more kinds, mixing.

[0042] Although the rate of the developer and color coupler which constitute a reversibility image formation medium needs to choose a suitable ratio with the compound to be used, the range of 5-20 has [the range] a developer desirable in general at a mole ratio to a color coupler 1. Moreover, the rate of a developer and a resin base material has the desirable range of 1:2 to about 1:20 at a weight ratio.

[0043] In the reversibility image formation medium of this invention, the lightfastness can be given by making an optical stabilizing agent contain in a recording layer. As an optical stabilizing agent, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, an antioxidant, the quencher of singlet oxygen, the quencher of a

superoxide anion, etc. are mentioned.

[0044] Next, an example is given and the fundamental image formation approach for the reversibility image formation medium of this invention is explained. The decolorization temperature requirement of the reversibility image formation medium of this invention and the temperature requirement where transparency changes reversibly are shown in drawing 3 . The axis of abscissa of drawing 3 expresses temperature, and the axis of ordinate has expressed transparency and coloring concentration. A continuous line expresses a decolorization property and the broken line expresses the rarefaction property. Here, the initial state of a reversibility image formation medium is made into the coloring condition. With the base material of transparency, when it has the relation between a decolorization temperature requirement like drawing 3 , and a rarefaction temperature requirement, if it heats temporarily to temperature T1 "-T2", it will collapse, cohesive force strong between developers will work, and chromogen will separate regular condensation structure from chromogen, and will crystallize it independently. Resin cannot be followed at the contraction caused when a developer crystallizes since it crystallizes at low temperature from the softening temperature of resin and resin is hard at this time at this time, but since the particle and resin which were crystallized cannot be stuck, they are decolorization opaque as a result. Since the temperature is lowered from the temperature which will collapse condensation structure with regular chromogen if it heats temporarily to temperature T3 "-T four" and cools slowly, and cohesive force strong between developers commits, separates from chromogen, and crystallizes independently, and only the part is fusing [the developer] further and crystallization of a developer takes place immediately, it will be in a decolorization transparency condition as a result. Moreover, a coloring condition is acquired when a decolorization transparency condition or a decolorization opaque condition carries out heating quenching more than melting temperature.

[0045] The initial state of the reversibility image formation medium of this invention may be in a coloring condition, or may be in a decolorization

transparence condition, and may be in a decolorization opaque condition. What is necessary is just to choose it as arbitration by the result on the convenience on image formation, or an expression. In initialization, since the whole surface needs to change into the same condition anyway, it is necessary to heat the whole surface. The condition of being formed of the relation between the decolorization temperature requirement which also showed the heating conditions in this case to drawing 3 , and a rarefaction temperature requirement can be chosen.

[0046] Especially if it is a means by which heat is applied in the shape of an image to an image formation medium, it will not be limited to formation of an image. For example, a heat stylus, a thermal head, laser heating, etc. can be used. Moreover, what is necessary is just to use a means, for example, a heating roller, by which the whole surface can be heated to homogeneity, a field-like heater, a thermostat, warm air, a thermal head, etc., when eliminating and initializing the formed image.

[0047]

[Example] Hereafter, example ***** this invention is explained still more concretely. All the sections here are based on weight.

[0048] The solution which consists of the following presentation was applied using the 1.0mm wire bar on polyester film with an example 1 thickness of about 100 micrometers, it dried at 150 degrees C immediately, and the reversibility image formation medium was formed.

2-(o-chloranilino)-6-n-dibutylamino fluoran vinyl chloride vinyl acetate copolymer

The five sections (; by the union carbide company) Octadecyl phosphonic acid

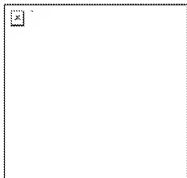
The 33 sections

VYHH The 65 sections 3, 4-dihydro-2H-pyran The thickness of the sensible-heat layer in the reversibility image formation medium of 450 **** is about 13 micrometers, and the first condition of this thing is in the condition of having colored black. When this was heated at 70 degrees C, the decolorization opaque condition (nebula condition) was acquired. Moreover, the condition which carries out heating quenching of the decolorization opaque condition (nebula condition)

from 120 degrees C at 0 degree C of having colored black was acquired. Next, when the black coloring condition was heated at 95 degrees C and it cooled slowly at the room temperature, the decolorization transperance condition was acquired. When heating quenching of this decolorization transperance condition was carried out from 120 degrees C at 0 degree C, the condition of having colored black was acquired. When this black coloring condition was heated at 120 degrees C and it cooled slowly at the room temperature, the decolorization opaque condition (nebula condition) was acquired. When the decolorization opaque condition (nebula condition) was heated at 95 degrees C and it cooled slowly at the room temperature, the decolorization transperance condition was acquired. When the decolorization transperance condition was heated at 120 degrees C and it cooled slowly at the room temperature, the decolorization opaque condition (nebula condition) was acquired.

[0049] It has set to the room temperature, a gap can also be held to stability, and these tri-states are each condition X-Rite The 310TR transmission density meter performed density measurement. The result was shown in Table 1.

[Table 1]



[0050] The reversibility image formation medium was formed like the example 1 except having used the example 2 following constituent.

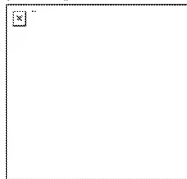
2-methyl-6-(N-ethyl-p-torr IJINO) fluoran vinyl chloride vinyl acetate copolymer
The eight sections (; by the union carbide company) Octadecyl phosphonic acid
The 33 sections

VYHH The 65 sections 3, 4-dihydro-2H-pyran The thickness of the sensible-heat

layer in the reversibility image formation medium of 450 **** is about 13 micrometers, and the first condition of this thing is in the condition of having colored in red. When this was heated at 70 degrees C, the decolorization opaque condition (nebula condition) was acquired. Moreover, when heating quenching of the decolorization opaque condition (nebula condition) was carried out from 120 degrees C at 0 degree C, the condition of having colored in red was acquired. Next, when the red coloring condition was heated at 95 degrees C and it cooled slowly at the room temperature, the decolorization transparency condition was acquired. When heating quenching of this decolorization transparency condition was carried out from 120 degrees C at 0 degree C, the condition of having colored in red was acquired. When this red coloring condition was heated at 120 degrees C and it cooled slowly at the room temperature, the decolorization opaque condition (nebula condition) was acquired. When the decolorization opaque condition (nebula condition) was heated at 95 degrees C and it cooled slowly at the room temperature, the decolorization transparency condition was acquired. When the decolorization transparency condition was heated at 120 degrees C and it cooled slowly at the room temperature, the decolorization opaque condition (nebula condition) was acquired.

[0051] It has set to the room temperature, a gap can also be held to stability, and these tri-states are each condition X-Rite The 310TR transmission density meter performed density measurement. The result was shown in Table 2.

[Table 2]



[0052]

[Effect of the Invention] According to this invention, remove the limit to the image expression which the conventional reversibility image formation medium has, clear monochrome display, color display or a transparency display, and a reflective display are attained on each medium, and the various image expressions which were not able to be attained are attained with an old image formation ingredient. And it is reversibility, and since an image can be rewritten at any time or continuously, the high image formation of the display effectiveness becomes possible also to the purposes, such as advertising advertisement.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The relation of the coloring concentration of a constituent (reversibility heat-sensitive recording layer) and temperature concerning this invention is expressed.

[Drawing 2] The heat reversible property of the light transmission nature of the reversibility image formation medium of this invention is expressed.

[Drawing 3] The decolorization temperature requirement of the reversibility image formation medium of this invention and the temperature requirement where transparency changes to a heat reversible target are expressed.

(11) 特許出願公開番号

(43)公開日 平成7年(1995)5月16日

(51) Int. Cl. ⁵ B 4 1 M 5/36 5/26	識別記号 庁内整理番号 9121-2H 6956-2H	F I B 4 1 M 5/ 26 5/ 18	技術表示箇所 1 0 2 1 0 1 A
		審査請求	未請求 請求項の数 8 F D (全 13 頁)
(21) 出願番号	特願平5-294071	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(22) 出願日	平成 5 年(1993)10月28日	(72) 発明者	山口 岳人 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
		(73) 発明者	筒井 恭治 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
		(74) 代理人	弁護士 池浦 敏明 (外 1 名)

【構成】 電子供与性呈色性化合物、電子受容性化合物及び樹脂からなり、電子受容性化合物が完全に溶解する温度から降温したときの結晶化温度と一部分が溶解する温度から降温したときの結晶化温度との間に樹脂母材の軟化温度があり、可逆的に発色状態と色透明状態、消色不透明状態をとる可逆性画像形成媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子供与性呈色性化合物、電子受容性化合物及び樹脂を主成分とし、電子受容性化合物が完全に溶融する温度から降溫したときの結晶化温度と一部分が溶融する温度から降溫したときの結晶化温度との間に樹脂母材の軟化温度があり、可逆的に発色状態、消色透明状態、消色不透明状態をとる感熱層を有することを特徴とする可逆性画像形成媒体。

【請求項2】 前記可逆性感熱層は、溶融状態からの急冷により電子供与性呈色性化合物及び電子受容性化合物が規則的な凝集構造を形成して発色状態となり、溶融温度より低い（消色温度範囲）への一時的な加熱により電子受容性化合物が単独結晶化して消色状態となる組成物よりなる請求項1記載の可逆性画像形成媒体。

【請求項3】 前記可逆性感熱層は、少なくとも電子受容性化合物が樹脂母材中に微粒子状に存在し、電子受容性化合物の溶融温度以上（透明温度範囲）から降溫したときには粒子中又は粒子と樹脂との界面に空隙が形成され光散乱して不透明状態となり、一部分溶融する温度から降溫したときには空隙が形成されず透明状態となる請求項1記載の可逆性画像形成媒体。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかの可逆性画像形成媒体に対し画像状又は全面を溶融発色温度から急冷することにより発色状態とすることを特徴とする画像形成又は消去方法。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかの可逆性画像形成媒体に対し画像状又は全面を溶融発色温度から急冷することにより消色不透明状態とすることを特徴とする画像形成又は消去方法。

【請求項6】 請求項4により得られた発色状態に対し画像状又は全面を一時的に消色温度範囲に加熱冷却することにより消色不透明状態とする画像形成又は消去方法。

【請求項7】 請求項4により得られた発色状態に対し画像状又は全面を一時的に透明化温度範囲に加熱し急冷することにより消色不透明状態とする画像形成又は消去方法。

【請求項8】 請求項5又は請求項6により得られた消色不透明状態に対し画像状又は全面を一時的に透明化温度範囲に加熱し急冷することにより消色不透明状態とする画像形成又は消去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は多色化された画像など多様な画像の形成が可能であり、しかも画像の消去が可能な可逆性画像形成媒体、及びそれを用いた画像形成又は消去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱による画像形成媒体は、感熱記録紙に代表されるように、簡単に小型な装置で画像形成が可能

なため、広く一般に利用されてきている。しかし、これらは画像形成を可逆的に行なうことができず、繰り返し使用できるものではなかった。そうしたことから、最近熱だけで画像の形成と消去が可能な可逆性画像形成媒体が開発され、実用化され始めている。

【0003】 可逆性画像形成材料の代表に、透明な樹脂母材中に高級脂肪酸などの有機低分子化合物を分散した層を有する画像形成材料がある（特開昭54-119377号、特開昭55-154198号など）。この材料は、加熱温度により可逆的に白濁状態と透明状態との2状態をとることを利用するものである。だがこの材料は、熱だけで可逆性が得られることとコントラストの高い画像が得られ価値の高いものであるが、あまた光の散乱性、透過性の変化に基づくものであるため、多色化は困難である。

【0004】 一方、感熱記録紙に用いられている電子供与性呈色性化合物（以降「発色剤」と称することがある）と電子受容性化合物（以降「顔色剤」と称することがある）とからなる組成物の感熱発色についても可逆性を果たせるための検討が行われてきた（例えば、特開昭60-193691号、特開昭61-237684号、特開昭62-140881号、特開昭62-138568号、特開昭62-138556号、特開平2-188294号、特開平2-188293号など）。これらはいずれも実用的なレベルまで消色しなかったり、逆に発色状態が不安定であったり、画像を保持するために一定の温度に保たなければならないなど、実用化には今一歩及ばないものであった。

【0005】 本発明者らは、実用性の高い可逆性感熱発色材料として、長鎖構造を持つ顔色剤と適当な発色剤とを用いた組成物を開発し、先に提案した（特開平5-124360号）。ここで可逆性感熱層に用いられる組成物は、溶融状態からの急冷で安定な発色状態を形成でき、この状態を昇温すると溶融発色温度より低い温度で消色が起るものである。発色状態も消色状態も室温で安定に保持でき、消色性も十分であるため、モノカラーの可逆性感熱記録材料としては十分な性能を持っている。しかしながら、可逆的な画像形成材料として多様な用途に用いていくためには、十分とはいえない部分もあった。例えば、ここで用いられている発色剤の発色した色は、発色剤の選択により様々な色が選択できるが、逆に、黒発色については赤みがかったり緑がかったりして十分なものとは言えない。また、さらに多様な画像表現を可能にするには、白色の画像形成も必要になるが、このようなものには原理的に対応することができない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、従来の可逆性画像形成材料の有所る前記問題を解決し、明瞭な白黒表示もカラー表示も可能であり、透過表示も反射表示もすべて一つの媒体上で可能にし、これまでの画

像形成材料では達成できなかった多様な画像表現が行なえる可逆性画像形成媒体、及びそれを用いた画像形成又は消去方法を提供するものである

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明に可逆性画像形成媒体は、電子供与性呈色性化合物、電子受容性化合物及び樹脂を主成分とし、電子受容性化合物が完全に溶解する温度から降温したときの結晶化温度と一部分が溶解する温度から降温したときの結晶化温度との間に樹脂母材の軟化温度があり、可逆的に発色状態、消色透明状態、消色不透明状態をとる感熱層を有することを特徴としており、これによりこれまでになかった多様な画像表現が可能になる。

【0008】また、本発明の可逆性画像形成媒体を用いた画像形成・消去方法は、①この可逆性画像形成媒体に対し画像状又は全面を溶解発色温度から急冷することにより発色状態とする、又は②この可逆性画像形成媒体に対し画像状又は全面を溶解発色温度から徐冷することにより消色不透明状態とすることを特徴としており、更にこれらから派生して多様な画像が得られる画像形成又は消去方法が可能となる。

【0009】以下に本発明をさらに詳細に説明するが、まず本発明の可逆性画像形成媒体の発色、消色現象についての解説からはじめる。図1は、本発明の組成物（可逆性感熱発色層）の発色温度と温度との関係を示す。この図の横軸は温度を示し、縦軸は温度を示している。図中、Aは常温で消色状態にあることを示し、Bは加熱・溶解状態にあり発色した状態を示す。また、Cは常温での発色状態を示している。はじめ、常温の消色状態A（透明又は不透明）を昇温していくと、素子を構成する発色剤と顔色剤が混合・溶解（共融）しはじめ温度 T_2 で発色濃度が上がり発色状態Bに変化する。この発色状態Bを急冷すると、発色状態を維持したまま常温に戻り発色状態Cに変化する（図中の実線の経路）。次に、この発色状態Cを再び昇温していくと、温度 T_1 で温度が低下し、ついには消色状態Dに変化する。この消色状態Dを冷却し降温するとそのまま消色状態のAに戻る（図中の鎖線の経路）。図1に示された温度 T_2 は発色開始温度であり、 T_1 は消色開始温度である。また、 T_2 から T_1 までの温度が消色温度領域となる。

【0010】図1からもわかるように、この可逆性画像形成媒体が示す可逆的な発色・消色現象の特徴は、顔色剤と発色剤とが溶解して発色する温度よりも低い温度領域に消色温度範囲があり、常温発色状態をこの範囲に加熱することにより消色させ得ることである。また、この発色と消色の現象はすくなく可逆性を有し、繰り返し再現できることである。なお、図1は可逆性画像形成媒体の代表的な発色・消色現象について示したものであり、

発色開始温度及び消色開始温度は用いる発色剤と顔色剤の組合せで異なる。また、溶解して発色しているときの温度と、これを急冷して得た発色状態Cにおける温度とは必ずしも一致するものではなく、異なる場合もある。

【0011】次に本発明の可逆性画像形成媒体の消色状態における透明、白濁（不透明）化現象について説明する。図2は可逆性画像形成媒体の光透過性の熱可逆特性を示したものである。この図で、たとえば温度 T_0 以下（室温）にあるEでは、白濁状態にあり光をほとんど透過しない不透明状態にある。Eから昇温していくと温度 T_1 から透過性が増し始め、 T_2 でほとんど透明な状態となる。 T_2 から T_3 の温度範囲ではこの透明状態Fが保たれ、この温度範囲から室温まで冷却してもこの透明性は維持される（G）。従って、白濁状態の層はいったん $T_2 \sim T_3$ の範囲に加熱することにより透明化できる。この $T_2 \sim T_3$ の温度範囲を透明化温度範囲と称することにする。透明状態Gから、再び昇温すると T_3 を越えた温度から透明度が少し低下し、 T_4 以上で中間状態Hとなる。Hから降温していくと T_1 付近の温度から透明度が低下し、完全に白濁状態に戻る。従って、透明状態の層は、いったん T_4 以上の温度に加熱すれば白濁状態にすることができる。

【0012】この光透過性の変化は、透明樹脂母材中に低分子化合物が微粒子状に分散された状態にあり、白濁状態はこの低分子化合物の融点以上の温度から降温したときに形成され、透明状態はこの低分子化合物の一部が溶解している温度範囲が降温したときに形成される。この低分子化合物が完全に溶解している温度から降温したときには、低分子化合物の結晶化は大幅に抑制され過冷却状態を保ち、融点よりかなり低い温度で結晶化が起こるが、一部だけが溶解している温度から降温すると結晶化はすく起こる。したがって、完全に溶解した状態からの降温と一部だけ溶解した状態からの降温とは、結晶化温度に差があり、この層の白濁化、透明化という変化には、この温度差が関係している。

【0013】また、この光透過性に変化する層の特性には、透明樹脂母材の熱的性質も関係しており、特に樹脂の軟化温度によって、可逆性と両状態のコントラストが大きく変化する。具体的には、低分子化合物が完全溶解状態から降温したときに結晶化する温度と一部分が溶解した温度から降温したときに結晶化する温度との間に樹脂の軟化温度があることが、良好な可逆性及びコントラストを得るためには好ましい。この理由は次のように推定される。完全溶解状態からの降温では、樹脂の軟化温度より低温で結晶化し、このとき樹脂は硬くなっているため、低分子化合物の融状粒子が結晶化するとき起こる収縮に樹脂が追従できず、結晶化した粒子と樹脂は密着できにくい。一方、一部溶解した温度から降温したときにはすくなく結晶化が起こるので樹脂は軟化温度以上になり、結晶化時の収縮に追従できるため粒子と樹脂は密

着した状態となる。この密着状態の差が光の散乱性の違いとなり、完全溶解状態から降溫したときには散乱して白濁状態となり、一部溶解状態から降溫したときには散乱せず透明状態が得られるものと考えられる。

【0014】この可逆性画像形成媒体には、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物からなる組成物が利用される。図1に示すような可逆性が得られる組成物は、加熱された溶解状態からの徐冷では、降溫過程で両者が分離し発色状態が形成および保持できない組成物であるが、急冷すると両者が相互作用した発色体が規則的な凝集状態を形成することによって、発色状態を室温で安定に保持できる。しかし、この発色状態を溶解温度より低い温度範囲へ一時的に加熱すると、発色状態を安定化させている規則的な凝集構造がある温度で破壊してしまう。この温度では顔色剤にとっては、溶解温度以下であり十分に凝集できる温度であるため、発色体の不安定化と同時に顔色剤間に強い凝集力が働き発色体から分離して単独で結晶化し、結果として消色状態となる。ここで用いられる顔色剤には特に長い炭化水素鎖を持つものが好ましい。長鎖構造の凝集力は、発色体の規則的な凝集構造の形成による発色体の保持とこれが破壊したときの顔色剤の結晶化による消色の両方に効いていく。また、長鎖構造の長さにより凝集力が変化するので、長さを変えることによって消色温度範囲が変化するので画像形成媒体を設計する上で好適である。

【0015】徐冷と急冷における具体的な冷却速度は、組成物の組合せやそれを保持する形態によってかなり異なり、一概には言えないが、徐冷とはおおむね毎分50℃以下の速度であり、急冷とはおおむね50℃以上の速度である。実際には、例えば樹脂中に分散した組成物をヒーターを切って放冷したり、空气中に浮かせて放冷すれば徐冷となり、例えば冷水中に浸せば、急冷となる。この間の速度で冷却すると場合によっては、徐冷時の状態と急冷時の状態とが混在した状態になったり、中間的な状態が形成されたりする場合がある。なお、通常の感熱記録紙に用いられるサーマルヘッドによる熱の印加は短



(ただし、 R_1 は炭素数12以上の脂肪族基を表わす)
一般式(1)で表わされる有機リン酸化合物の具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。ドデシルホスホン酸、テトラデシルホスホン酸、ヘキサデシルホスホン酸、オクタデシルホスホン酸、エイコシルホスホン酸、



(ただし、 R_2 は炭素数12以上の脂肪族基を表わす)
一般式(2)で表わされる α -ヒドロキシ脂肪族カルボン酸化合物としては、たとえば以下のものが挙げられる。 α -ヒドロキシドデカン酸、 α -ヒドロキシテトラデカン酸、 α -ヒドロキシヘキサデカン酸、 α -ヒドロキシオクタデカン酸、 α -ヒドロキシペンタデカン酸、 α -ヒドロキシエイコサン酸、 α -ヒドロキシドコサン

時間の加熱であるため冷却は速く、急冷状態になる。

【0016】本発明の可逆性画像形成媒体を構成する熱発色性組成物は、基本的に長鎖構造を持つ顔色剤と発色剤とを組み合わせた組成物であり、個々の顔色剤に対して好ましい発色剤が存在する。本発明に用いる可逆性画像形成媒体を構成する熱発色性組成物に使用する顔色剤と発色剤との組合せは、両者を溶解温度以上に加熱して得られる発色状態の組成物を、溶解温度より低い温度へ加熱したときに起きる消色のしやすさ、すなわち消色性と、発色状態の色調などの特性により適当に選択される。このうろ消色性については、その組合せによって得られた発色状態の組成物の示差熱分析(DTA)、又は示差走査熱量分析(DSC)における昇温過程に現われる発熱ピークは本発明を特徴づける消色現象と対応するものであり、消色性を選択する基準となる。なお、本発明に用いる可逆性画像形成媒体を構成する熱発色性組成物には第三物質が存在しても構わず、例えば低分子化合物が存在してもその可逆的な発消色挙動を保つことができる。

【0017】本発明の可逆性画像形成媒体に用いられる顔色剤は、凝集構造の発色体から分離結晶化し得るものである限り、基本的に分体内に顔色剤を包含させることができる顔色能を示す構造を持てばよく、他に限定されるものはないが、上記の観点から顔色剤間の凝集力を強めあるいはコントロールするためにも長鎖構造を持つことが特に好ましい。長鎖構造としては炭素数12以上の高級脂肪族基であることが好ましく、これより短かいと凝集力が不十分であることが多い。この場合の高級脂肪族基は、直鎖状または分枝状のアルキル基、アルケニル基が包含され、ハロゲン、アルコキシ基、エステル基等の置換基を持ててもよい。顔色剤の具体例を以下に示す。

【0018】(a)有機リン酸化合物

下記一般式(1)で表わされるものが好ましく用いられる。

(1)

酸、ドコシルホスホン酸、テトラコシルホスホン酸、ヘキサコシルホスホン酸、オクタコシルホスホン酸等。

【0019】(b)脂肪族カルボン酸化合物

下記一般式(2)で表わされる α -ヒドロキシ脂肪族酸類が好ましく用いられる。

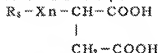
(2)

酸、 α -ヒドロキシテトラコサン酸、 α -ヒドロキシヘキサコサン酸、 α -ヒドロキシオクタコサン酸等。

【0020】脂肪族カルボン酸化合物としては、ハロゲン元素で置換された炭素数12以上の脂肪族基を持つ脂肪族カルボン酸化合物で、その少なくとも α 位または β 位の炭素にハロゲン元素を持つものも好ましく用いられる。このような化合物の具体例としては、たとえば以下

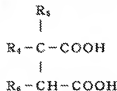
のものを挙げることができる。2-プロモヘキサデカン酸、2-プロモヘプタデカン酸、2-プロモオクタデカン酸、2-プロモエイコサン酸、2-プロモドコサン酸、2-プロモテトラコサン酸、3-プロモオクタデカン酸、3-プロモエイコサン酸、2, 3-ジプロモオクタデカン酸、2-フルオロドデカン酸、2-フルオロテトラデカン酸、2-フルオロヘキサデカン酸、2-フルオロオクタデカン酸、2-フルオロエイコサン酸、2-フルオロドコサン酸、2-ヨードヘキサデカン酸、2-ヨードオクタデカン酸、3-ヨードヘキサデカン酸、3-ヨードオクタデカン酸、パーフルオロオクタデカン酸等。

【0021】脂肪族カルボン酸化合物としては、炭素鎖中にオキシ基を持つ炭素数12以上の脂肪族基を有する脂肪族カルボン酸化合物で、その少なくともα位、β位



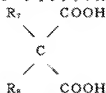
(ただし、R₃は炭素数12以上の脂肪族基を表わし、Xは酸素原子またはイオウ原子を表わし、nは1または2を表わす)

一般式(3)で表わされる二塩基酸の具体例としては、たとえば、以下のものが挙げられる。ドデシルリンゴ酸、テトラデシルリンゴ酸、ヘキサデシルリンゴ酸、オクタデシルリンゴ酸、エイコシルリンゴ酸、ドコシルリンゴ酸、デトラコシルリンゴ酸、ドデシルチオリンゴ酸、テトラデシルチオリンゴ酸、ヘキサデシルチオリン



(ただし、R₄, R₅, R₆は水素又は脂肪族基を表わし、このうち少なくともひとつは炭素数12以上の脂肪族基である)

一般式(4)で表わされる二塩基酸の具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。ドデシルブタン二酸、トリデシルブタン二酸、テトラデシルブタン二酸、ヘンタデシルブタン二酸、オクタデシルブタン二酸、エイコシルブタン二酸、ドコシルブタン二酸、2, 3-ジヘキサデシルブタン二酸、2, 3-ジオクタデシルブタ



(ただし、R₇, R₈は水素又は脂肪族基を表わし、このうち少なくともひとつは炭素数12以上の脂肪族基である)

一般式(5)で表わされる二塩基酸の具体例としては、

またはγ位の炭素がオキシ基となっているものも好ましく用いられる。このような化合物の具体例としては、たとえば以下のものを挙げることができる。2-オキシドデカン酸、2-オキシテトラデカン酸、2-オキシヘキサデカン酸、2-オキシオクタデカン酸、2-オキシエイコサン酸、2-オキシテトラコサン酸、3-オキシドデカン酸、3-オキシテトラデカン酸、3-オキシヘキサデカン酸、3-オキシオクタデカン酸、3-オキシエイコサン酸、3-オキシテトラコサン酸、4-オキシヘキサデカン酸、4-オキシオクタデカン酸、4-オキシドコサン酸等。

【0022】脂肪族カルボン酸化合物としては、下記一般式(3)で表わされる二塩基酸も好ましく用いられる。

(3)

ゴ酸、オクタデシルチオリンゴ酸、エイコシルチオリンゴ酸、ドコシルチオリンゴ酸、テトラコシルチオリンゴ酸、ドデシルジチオリンゴ酸、テトラデシルジチオリンゴ酸、ヘキサデシルジチオリンゴ酸、オクタデシルジチオリンゴ酸、エイコシルジチオリンゴ酸、ドコシルジチオリンゴ酸、テトラコシルジチオリンゴ酸等。

【0023】脂肪族カルボン酸化合物としては、下記一般式(4)で表わされる二塩基酸も好ましく用いられる。

(4)

ン二酸、2-メチル-3-ドデシルブタン二酸、2-メチル-3-テトラデシルブタン二酸、2-メチル-3-ヘキサデシルブタン二酸、2-エチル-3-ドデシルブタン二酸、2-プロピル-3-ドデシルブタン二酸、2-オクチル-3-ヘキサデシルブタン二酸、2-テトラデシル-3-オクタデシルブタン二酸等。

【0024】脂肪族カルボン酸化合物としては、下記一般式(5)で表わされる二塩基酸も好ましく用いられる。

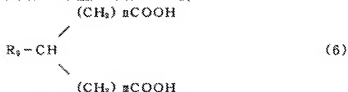
(5)

たとえば以下のものが挙げられる。ドデシルマロン酸、テトラデシルマロン酸、ヘキサデシルマロン酸、オクタデシルマロン酸、エイコシルマロン酸、ドコシルマロン酸、テトラコシルマロン酸、ジドデシルマロン酸、ジテ

トラデシルマロン酸、ジヘキサデシルマロン酸、ジオクタデシルマロン酸、ジエイコシルマロン酸、ジドコシルマロン酸、メチルオクタデシルマロン酸、メチルエイコシルマロン酸、メチルドコシルマロン酸、メチルトトラコシルマロン酸、エチルオクタデシルマロン酸、エチル

エイコシルマロン酸、エチルドコシルマロン酸、エチルトトラコシルマロン酸等。

【0025】脂肪族カルボン酸化合物としては、下記一般式(6)で表わされる二塩基酸も好ましく用いられる。

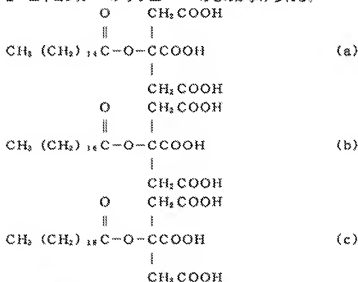


(ただし、R_gは炭素数12以上の脂肪族基を表わし、nは0または1を表わし、mは1、2または3を表わし、nが0の場合、mは2または3であり、nが1の場合はmは1または2を表わす)

一般式(6)で表わされる二塩基酸の具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。2-ドデシルペンタン二酸、2-ヘキサデシルペンタン二酸、2-オクタデシルペンタン二酸、2-エイコシルペンタン二

酸、2-ドコシルペンタン二酸、2-ドデシルヘキサカン二酸、2-ペンタデシルヘキサカン二酸、2-オクタデシルヘキサカン二酸、2-エイコシルヘキサカン二酸、2-ドコシルヘキサカン二酸等。

【0026】脂肪族カルボン酸化合物としては、長鎖脂肪酸によりアシル化されたクエン酸などの三塩基酸も好ましく用いられる。その具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。



【0027】(c)フェノール化合物
下記一般式(7)で表わされる化合物が好ましく用いられる。



(ただし、Yは-S-, -O-, -CONH-又は-COO-を表わし、R₁₀は炭素数12以上の脂肪族基を表わし、nは1、2または3の整数である)。一般式

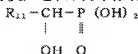
(7)で表わされるフェノール化合物の具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。p-(ドデシルチオ)フェノール、p-(テトラデシルチオ)フェノール、p-(ヘキサデシルチオ)フェノール、p-(オクタデシルチオ)フェノール、p-(エイコシルチオ)フェノール、p-(ドコシルチオ)フェノール、p-(テトラコシルチオ)フェノール、p-(ドデシルオキシ)フェノール、p-(テトラデシルオキシ)フェノール、p-(ヘキサデシルオキシ)フェノール、p-(オクタ

れる。
【化1】

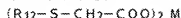
デシルオキシ)フェノール、p-(エイコシルオキシ)フェノール、p-(ドコシルオキシ)フェノール、p-(テトラコシルオキシ)フェノール、p-ドデシルカルバモイルフェノール、p-テトラデシルカルバモイルフェノール、p-ヘキサデシルカルバモイルフェノール、p-オクタデシルカルバモイルフェノール、p-エイコシルカルバモイルフェノール、p-ドコシルカルバモイルフェノール、p-テトラコシルカルバモイルフェノール、没食子酸ヘキサデシルエステル、没食子酸オクタデシルエステル、没食子酸エイコシルエステル、没食子酸ドコシルエステル、没食子酸テトラコシルエステル等。

【0028】(d)有機リン酸化合物

ホスホン酸を好ましく使用することもできる。



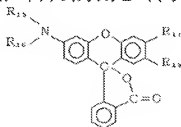
(ただし、R₁₁は炭素数11〜29の脂肪族基である)
一般式(8)で表わされる α -ヒドロキシアルキルホスホン酸を具体的に示すと、 α -ヒドロキシデシルホスホン酸、 α -ヒドロキシテトラデシルホスホン酸、 α -ヒドロキシヘキサデシルホスホン酸、 α -ヒドロキシオクタデシルホスホン酸、 α -ヒドロキシエイコシルホス



(ただし、R₁₂は炭素数10～18の脂肪基を表わし、Mはスズ、マグネシウム、亜鉛又は銅を表わす)
一般式(9)で表わされるメルカプト酢酸金属塩の具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。ジシメルカプト酢酸スズ塩、ドデシルメルカプト酢酸スズ塩、テトラシメルカプト酢酸スズ塩、ヘキサシメルカプト酢酸スズ塩、オクタシメルカプト酢酸スズ塩、ジシメルカプト酢酸マグネシウム塩、ドデシルメルカプト酢酸マグネシウム塩、テトラシメルカプト酢酸マグネシウム塩、ヘキサシメルカプト酢酸マグネシウム塩、オクタシメルカプト酢酸マグネシウム塩、ジシメルカプト酢酸亜鉛塩、ドデシルメルカプト



(ただし、R₁₃は炭素数16以上の脂肪族基を、R₁₄は水素原子又は炭素数1以上の脂肪族基を表わす。)
一般式(10)で表わされる引当エステル類の具体例としては、例えは以下のものが挙げられる。ジヘキサデシルホスフェート、ジオクタデシルホスフェート、ジエイコシルホスフェート、ジドコシルホスフェート、モノヘキサデシルホスフェート、モノオクタデシルホスフェート、モノエイコシルホスフェート、モノドコシルホスフェート、メチルヘキサデシルホスフェート、メチルオクタデシルホスフェート、メチルエイコシルホスフェート、メチルドコシルホスフェート、アミルヘキサデシルホスフェート、オクチルヘキサデシルホスフェート、ラ



(8)

ホン酸、 α -ヒドロキシドコシルホスホン酸、 α -ヒドロキシテトラコシルホスホン酸等があげられる。

【0029】(e)メルカプト酢酸の金属塩
一般式(9)で表わされるアルキル又はアルケニルメル
カプト酢酸の金属塩を好ましく用いることもできる。



酢酸亜鉛塩、テトラデシルメルカプト酢酸亜鉛塩、ヘキサデシルメルカプト酢酸亜鉛塩、オクタデシルメルカプト酢酸亜鉛塩、デシルメルカプト酢酸銅塩、ドデシルメルカプト酢酸銅塩、テトラデシルメルカプト酢酸銅塩、ヘキサデシルメルカプト酢酸銅塩、オクタデシルメルカプト酢酸銅塩等。

【0030】(f) リン酸エステル

下式一般式(10)で表される炭素数16以上の脂肪族基を持つリン酸エステルを好ましく使用することもできる。

【化2】



ウリルヘキサデシルホスフェート等及びこれらの混合物。

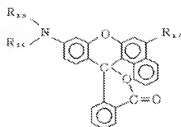
【0031】可逆性画像形成媒体における発色剤は電子供与性を示すものであり、それ自体無色あるいは淡色の染料前駆体であり、特に限定されず、従来公知のもの、たとえばトリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、ロイコオーラミン系化合物、インドリノフタリド系化合物などが用いられる。その発色剤の具体例を以下に示す。

【0032】本発明に用いる好ましい発色剤として下記一般式(11)または(12)の化合物がある。

【化3】



【化4】



{ 12 }

(ただし、R₁₅は水素または炭素数1～4のアルキル基、R₁₆は炭素数1～6のアルキル基、シクロヘキシル基または置換されていてもよいフェニル基を示す。フェニル基に対する置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基またはハロゲン等が示される。R₁₇は水素、炭素数1～2のアルキル基、アルコキシ基またはハロゲンを表す。R₁₈は水素、メチル基、ハロゲンまたは置換されていてもよいアミノ基を表す。アミノ基に対する置換基としては、例えば、アルキル基、置換されていてもよいアリアル基、置換されていてもよいアラルキル基を示す。ここでの置換基はアルキル基、ハロゲン、アルコキシ基などである)。このような発色剤の具体例としては、たとえば次の化合物が挙げられる。

【0033】 2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン

2-アニリノ-3-メチル-6-(ジ-n-ブチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-プロピル-N-メチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-イソプロピル-N-メチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-イソブチル-N-メチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-アミル-N-メチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-sec-ブチル-N-エチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-アミル-N-エチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-is-o-アミル-N-エチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-プロピル-N-イソプロピルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、

2-(m-トリクロロメチルアニリノ)-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(m-トリクロロメチルアニリノ)-3-メチル-

6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(m-トリクロロメチルアニリノ)-3-メチル-6-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)フルオラン、

2-(2, 4-ジメチルアニリノ)-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(N-エチル-p-トルイジノ)-3-メチル-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、

2-(N-メチル-p-トルイジノ)-3-メチル-6-(N-プロピル-p-トルイジノ)フルオラン、

【0034】 2-アニリノ-6-(N-n-ヘキシル-N-エチルアミノ)フルオラン、

2-(o-クロルアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(o-プロモアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(o-クロルアニリノ)-6-ジブチルアミノフルオラン、

2-(o-プロロアニリノ)-6-ジブチルアミノフルオラン、

2-(m-トリフルオロメチルアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(p-アセチルアニリノ)-6-(N-n-アミル-N-n-ブチルアミノ)フルオラン、

2-ベンジルアミノ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、

2-ベンジルアミノ-6-(N-メチル-2, 4-ジメチルアニリノ)フルオラン、

2-ベンジルアミノ-6-(N-エチル-2, 4-ジメチルアニリノ)フルオラン、

2-ジベンジルアミノ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、

2-ジベンジルアミノ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、

2-(ジ-p-メチルベンジルアミノ)-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、

2-(α-フェニルエチルアミノ)-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、

2-メチルアミノ-6-(N-メチルアニリノ)フルオラン、

2-メチルアミノ-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、

2-メチルアミノ-6-(N-プロピルアニリノ)フル

オラン、
 2-エチルアミノ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、
 2-メチルアミノ-6-(N-メチル-2, 4-ジメチルアニリノ)フルオラン、
 2-エチルアミノ-6-(N-エチル-2, 4-ジメチルアニリノ)フルオラン、
 2-ジメチルアミノ-6-(N-メチルアニリノ)フルオラン、
 2-ジメチルアミノ-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、
 2-ジエチルアミノ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、
 2-ジエチルアミノ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、
 2-ジプロピルアミノ-6-(N-メチルアニリノ)フルオラン、
 2-ジプロピルアミノ-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-メチルアニリノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-プロピルアニリノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-プロピル-p-トルイジノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-メチル-p-エチルアニリノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-エチル-p-エチルアニリノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-プロピル-p-エチルアニリノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-メチル-2, 4-ジメチルアニリノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-エチル-2, 4-ジメチルアニリノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-プロピル-2, 4-ジメチルアニリノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-メチル-p-クロルアニリノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-エチル-p-クロルアニリノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-プロピル-p-クロルアニリノ)フルオラン、
 【0035】 2, 3-ジメチル-6-ジメチルアミノフルオラン、
 3-メチル-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フル

オラン、
 2-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-ブロモ-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-クロル-6-ジプロピルアミノフルオラン、
 3-クロル-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、
 3-ブロモ-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、
 2-クロル-6-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)フルオラン、
 2-クロル-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-アニリノ-3-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-(o-クロルアニリノ)-3-クロル-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、
 2-(m-トリプロメチルアニリノ)-3-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-(2, 3-ジクロルアニリノ)-3-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、
 1, 2-ベンゾ-6-ジエチルアミノフルオラン、
 1, 2-ベンゾ-6-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)フルオラン、
 1, 2-ベンゾ-6-ジプロピルアミノフルオラン、
 1, 2-ベンゾ-6-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)フルオラン、
 1, 2-ベンゾ-6-(N-エチル-トルイジノ)フルオラン、
 その他。
 【0036】 本発明において好ましく用いられる他の弱色剤の具体例を示す以下の通りである。
 2-アニリノ-3-メチル-6-(N-2-エトキシプロピル-N-エチルアミノ)フルオラン、
 2-(p-クロルアニリノ)-6-(N-n-オクチルアミノ)フルオラン、
 2-(p-クロルアニリノ)-6-(N-n-バミルアミノ)フルオラン、
 2-(p-クロルアニリノ)-6-(ジ-n-オクチルアミノ)フルオラン、
 2-ベンゾイルアミノ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、
 2-(o-メトキシベンゾイルアミノ)-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、
 2-ジベンジルアミノ-4-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-ジベンジルアミノ-4-メトキシ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、
 2-ベンジルアミノ-4-メチル-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、
 2-(o-フェニルエチルアミノ)-4-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-(p-トルイジノ)-3-(t-ブチル)-6-

〔N-メチル-p-トルイジノ〕フルオラン、
 2-〔o-メトキシカルボニルアニリノ〕-6-ジエチル
 アルミノフルオラン、
 2-アセチルアミノ-6-〔N-メチル-p-トルイジ
 ノ〕フルオラン、
 3-ジエチルアミノ-6-〔m-トリフルオルメチルア
 ニリノ〕フルオラン、
 4-メトキシ-6-〔N-エチル-p-トルイジノ〕フ
 ルオラン、
 2-エトキシエチルアミノ-3-クロール-6-ジブチル
 アミノフルオラン、
 2-ジベンジルアミノ-4-クロール-6-〔N-エチル
 -p-トルイジノ〕フルオラン、
 2-〔a-フェニルエチルアミノ〕-4-クロール-6-ジ
 エチルアミノフルオラン、
 2-〔N-ベンジル-p-トリフルロメチルアニリノ〕
 -4-クロール-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-アニリノ-3-メチル-6-ピロリジノフルオラ
 ン、
 2-アニリノ-3-クロール-6-ピロリジノフルオラ
 ン、
 2-アニリノ-3-メチル-6-〔N-エチル-N-テ
 トラヒドロフルアルアミノ〕フルオラン、
 2-メシジノ-4', 5'-ベンゾ-6-ジエチルアミ
 ノフルオラン、
 2-〔m-トリフルロメチルアニリノ〕-3-メチル-
 6-ピロリジノフルオラン、
 2-〔a-ナフチルアミノ〕-3, 4-ベンゾ-4'-
 プロモ-6-〔N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミ
 ノ〕フルオラン、
 2-ビヘリジノ-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-〔N-n-プロピル-p-トリフルロメチルアニリ
 ノ〕-6-モルフォリノフルオラン、
 2-〔ジ-N-p-クロルフェニル-メチルアミノ〕-
 6-ピロリジノフルオラン、
 2-〔N-n-プロピル-m-トリフルロメチルアニリ
 ノ〕-6-モルフォリノフルオラン、
 1, 2-ベンゾ-6-〔N-エチル-N-n-オクチル
 アミノ〕フルオラン、
 1, 2-ベンゾ-6-ジアリルアミノフルオラン、
 1, 2-ベンゾ-6-〔N-エトキシエチル-N-エチ
 ルアミノ〕フルオラン、
 【0037】ベンゾイコメチレンブレン、
 2-〔3, 6-ビス〔ジエチルアミノ〕〕-6-〔o-
 クロルアニリノ〕キサンチル安息香酸ラクタム、
 2-〔3, 6-ビス〔ジエチルアミノ〕〕-9-〔o-
 クロルアニリノ〕キサンチル安息香酸ラクタム、
 3, 3'-ビス〔p-ジメチルアミノフェニル〕-フタリ
 ド、
 3, 3'-ビス〔p-ジメチルアミノフェニル〕-6-ジ

メチルアミノフタリド〔別名クリスタルバイオレットラ
 クトン〕、
 3, 3'-ビス〔p-ジメチルアミノフェニル〕-6-ジ
 エチルアミノフタリド、
 3, 3'-ビス〔p-ジメチルアミノフェニル〕-6-ク
 ロルフタリド、
 3, 3'-ビス〔p-ジブチルアミノフェニル〕フタリ
 ド、
 3-〔2-メトキシ-4-ジメチルアミノフェニル〕-
 3-〔2-ヒドロキシ-4, 5-ジクロルフェニル〕フ
 タリド、
 3-〔2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミノフェニル〕
 -3-〔2-メトキシ-5-クロルフェニル〕フタリ
 ド、
 3-〔2-ヒドロキシ-4-ジメトキシアミノフェニ
 ル〕-3-〔2-メトキシ-5-クロルフェニル〕フタ
 リド、
 3-〔2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミノフェニル〕
 -3-〔2-メトキシ-5-ニトロフェニル〕フタリ
 ド、
 3-〔2-ヒドロキシ-4-ジエチルアミノフェニル〕
 -3-〔2-メトキシ-5-メチルフェニル〕フタリ
 ド、
 3-〔2-メトキシ-4-ジメチルアミノフェニル〕-
 3-〔2-ヒドロキシ-4-クロール-5-メトキシフェ
 ニル〕フタリド、
 3, 6-ビス〔ジメチルアミノ〕フルオレンスビロ
 (9, 3')-6'-ジメチルアミノフタリド、
 6'-クロール-8'-メトキシベンゾインドリノース
 ビロビラン、
 6'-プロモ-2'-メトキシベンゾインドリノース
 ビロビラン、
 その他、
 【0038】なお、顔色剤は消色状態における透明、白
 濁(不透明)化現象について述べたように、樹脂の熱特
 性の関係と必要な透明化温度範囲を考慮して選択され
 る。
 【0039】本発明の可逆性画像形成媒体をつくるに
 は、一般に、樹脂母材、顔色剤、発色剤を溶剤の存在下
 で分散もしくは溶解して、これを支持体上に塗布乾燥し
 て記録層を形成すればよい。支持体には、透明な樹脂の
 フィルム、ガラス板などの透明な支持体、樹脂中に黒色
 顔料を分散させたフィルムや透明なフィルム上に同様の
 黒色層を設けたものなど光吸収性の支持体、または金属
 膜や金属膜を設けたフィルムなど反射性の支持体など様
 々なものが使用できる。しかし、本発明の可逆性画像形
 成媒体では、画像表現と直接関係してくるので、どのよ
 うな画像表現をするのかを考えて選択されなければならない。
 また支持体により、画像形成条件や方法も変化し
 てくる。

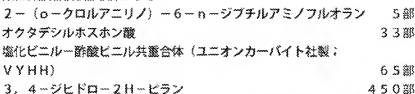
【0040】 溶剤としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン、イソプロパノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、イソプロピルエーテル、1, 4-ジオキサソ、トルエン、ベンゼン、キシレン等が挙げられる。

【0041】 可逆性感熱記録膜に用いられる樹脂の役割は、顔色剤、発色剤を均一に分散させた層を形成すると共に、最大透明時の透明度に影響を与える材料である。このため、母材は透明性がよく、発色、消色透明、不透明状態を形成でき、機械的に安定で、且つ成膜性のよい樹脂が望ましい。このような樹脂母材としては、例えば、ポリ塩化ビニル：塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-アクリレート共重合体等の塩化ビニル系共重合体：ポリ塩化ビニリデン：塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の塩化ビニリデン系共重合体：ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリレートまたはポリメタクリレートあるいはアクリレート-メタクリレート共重合体、シリコン樹脂等が挙げられる。これらは単独であるいは2種類以上混合して使用される。

【0042】 可逆性画像形成媒体を構成する顔色剤と発色剤との割合は、使用する化合物によって適切な比率を選択する必要があるが、その範囲はおおむねモル比で発色剤1に対し顔色剤が5～20の範囲が好ましい。また、顔色剤と樹脂母材との割合は、重量比で1：2から1：20程度の範囲が好ましい。

【0043】 本発明の可逆性画像形成媒体において、その耐光性は、光安定化剤を記録層中に含有させることにより付与できる。光安定化剤としては、紫外線吸収剤、酸化防止剤、老化防止剤、一重項酸素の消光剤、スーパーオキシドアニオンの消光剤等が挙げられる。

【0044】 次に、本発明の可逆性画像形成媒体に対する基本的な画像形成方法を例を挙げて説明する。本発明の可逆性画像形成媒体の消色温度範囲と可逆的に透明性を変化する温度範囲とを図3に示す。図3の横軸は温度を、縦軸は透明度および発色濃度を表わしてある。実線は消色特性を表わし、破線は透明化特性を表わしてい



この可逆性画像形成媒体における感熱層の膜厚は約13 μm であり、このものはじめの状態は黒色に発色した状態となっている。これを70℃に加熱すると消色不透明

な。ここでは可逆性画像形成媒体の初期状態を発色状態としている。透明性の支持体で、図3のような消色温度範囲と透明化温度範囲の関係を持つとき、温度T₁～T₂に一時的に加熱すると発色体は規則的な凝集構造を崩壊し、顔色剤間に強い凝集力が働き発色体から分離して単独で結晶化する。この時、樹脂の軟化温度より低温で結晶化し、このとき樹脂は硬くなっているため、顔色剤が結晶化するとき起こす収縮に樹脂が追従できず、結晶化した粒子と樹脂は密着できないため、結果として消色不透明状態となる。温度T₃～T₄に一時的に加熱し冷却すると発色体は、規則的な凝集構造を崩壊し、顔色剤間に強い凝集力が働き発色体から分離して単独で結晶化し、さらに、顔色剤が一部分だけが溶融している温度から降温され、顔色剤の結晶化がすぐに起こるため、結果として消色透明状態となる。また、発色状態は、消色透明状態、消色不透明状態のいずれからも溶融温度以上に加熱急冷してやることによって得られる。

【0045】 本発明の可逆性画像形成媒体の初期状態は、発色状態であっても、消色透明状態であってもよいし、消色不透明状態であってもよい。画像形成上の都合あるいは表現上の結果によって任意に選択すればよい。初期化においては、いずれにしても全面が同じ状態にする必要があるため、全面を加熱する必要がある。この場合の加熱条件も図3に示した消色温度範囲と透明化温度範囲によって形成される状態を選択できる。

【0046】 画像の形成には、画像形成媒体に対して画像状に熱が加えられる手段であれば特に限定されない。例えば、熱ペン、サーマルヘッド、レーザー加熱などを用いることができる。また形成された画像を消去し初期化するとき、全面を均一に加熱できる手段たとえばヒートローラー、面状ヒーター、恒温槽、温風、サーマルヘッドなどを用いられよう。

【0047】

【実施例】 以下、実施例あげて本発明をさらに具体的に説明する。ここでの部はすべて重量を基準とするものである。

【0048】 実施例1

厚さ約100 μm のポリエステルフィルム上に下記組成よりなる溶液を1.0mmのワイヤーバーを用い塗布し、直ちに150℃で乾燥して可逆性画像形成媒体を形成した。

明状態(白濁状態)が得られた。また、消色不透明状態(白濁状態)を120℃から0℃に加熱急冷する黒色に発色した状態が得られた。次に、黒色発色状態を95℃

に加熱し室温で徐冷すると消色透明状態が得られた。この消色透明状態を 120℃から 0℃に加熱急冷すると黒色に発色した状態が得られた。この黒色発色状態を 120℃に加熱し室温で徐冷すると消色不透明状態（白濁状態）が得られた。消色不透明状態（白濁状態）を 95℃に加熱し室温で徐冷すると消色透明状態が得られた。消色透明状態は、120℃に加熱し室温で徐冷すると消色不透明状態（白濁状態）が得られた。

【0049】これら 3 状態は、室温においていずれも安定に保持することができ、それぞれの状態を X-ray 透過温度計で温度測定を行なった。結果を表 1 に示した。

【表 1】

2-メチル-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン	8 部
オクタデシルホスホン酸	33 部
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（ユニオンカーバイト社製；VYHH）	65 部
3,4-ジヒドロ-2H-ピラン	450 部

この可逆性画像形成媒体における感熱層の膜厚は約 13 μm であり、このものはじめの状態は赤色に発色した状態となっている。これを 70℃に加熱すると消色不透明状態（白濁状態）が得られた。また、消色不透明状態（白濁状態）を 120℃から 0℃に加熱急冷すると赤色に発色した状態が得られた。次に、赤色発色状態を 95℃に加熱し室温で徐冷すると消色透明状態が得られた。この消色透明状態を 120℃から 0℃に加熱急冷すると赤色に発色した状態が得られた。この赤色発色状態を 120℃に加熱し室温で徐冷すると消色不透明状態（白濁状態）が得られた。消色不透明状態（白濁状態）を 95℃に加熱し室温で徐冷すると消色透明状態が得られた。消色透明状態は、120℃に加熱し室温で徐冷すると消色不透明状態（白濁状態）が得られた。

【0051】これら 3 状態は、室温においていずれも安定に保持することができ、それぞれの状態を X-ray 透過温度計で温度測定を行なった。結果を表 2 に示した。

【表 2】

状 態	濃 度
発色	0.30
消色透明	0.04
消色不透明	0.25

【0052】

状 態	濃 度
発色	0.66
消色透明	0.08
消色不透明	0.31

【0050】実施例 2

下記組成物を使った以外は実施例 1 と同様にして可逆性画像形成媒体を形成した。

【発明の効果】本発明によれば、従来の可逆性画像形成媒体が持つ画像表現に対する制限を取り除き、明瞭な白黒表示とカラー表示或いは透過表示と反射表示が一つの媒体上で可能になり、これまでの画像形成材料では達成できなかった多様な画像表現が可能になる。しかも可逆性であり画像を随時あるいは連続的に書き替えることができるため、広告宣伝等の目的に対しても表示効果の高い画像形成が可能となる。

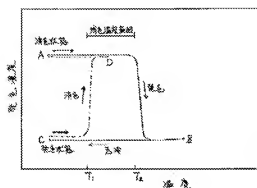
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る組成物（可逆性感熱記録層）の発色濃度と温度との関係を表わしたものである。

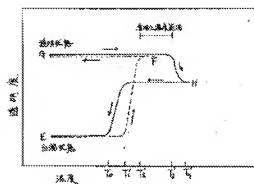
【図 2】 本発明の可逆性画像形成媒体の光透過性の熱可逆特性を表わしたものである。

【図 3】 本発明の可逆性画像形成媒体の消色温度範囲と熱可逆的に透明性が変化する温度範囲とを表わしたものである。

【図1】



【図2】



【図3】

